

2003-64275

[Problem]

The problems are to provide a variety of colored compositions such as a printing ink including an ink for inkjet recording, compositions being capable of providing colored images or colored materials which excel in color hue, water resistance, and fastnesses by using a novel azo compound which has an absorption feature excelling in color reproduction as a dyestuff for the three primary colors, excels in water resistance, and has sufficient fastnesses against light, heat, humidity and the active gases present in the ambient environment, an ink for inkjet recording and an inkjet recording method both using the composition, and a method of improving the fastness of the inkjet ink against ozone gas.

[Means for Resolution]

A colored composition containing an azo compound having at least two substituents each of which has an oxidation potential nobler than 1.0 V (vs SCE) and a pKa value in water between -10 and 5.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-64275

(P2003-64275A)

(43)公開日 平成15年 3 月 5 日 (2003. 3. 5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 9 B 29/52		C 0 9 B 29/52	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 9 B 29/033	4 J 0 3 9
C 0 9 B 29/033		29/036	
29/036		29/045	
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-254878(P2001-254878)

(22)出願日 平成13年 8 月24日 (2001. 8. 24)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 花木 直幸

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72)発明者 藤原 淑記

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色組成物、インクジェットインク組成物及びインクジェット記録方法、並びに、オゾンガス堅牢性改良方法。

(57)【要約】

【課題】 1) 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、耐水性に優れ、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規なアゾ化合物を用いて、色相と耐水性、堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用インクなどの各種着色組成物およびそれを用いたインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法、またそのオゾンガス堅牢性改良方法を提供すること。

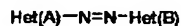
【解決手段】 酸化電位が1. 0 V (v s S C E) より貴であり、水中でのp K a 値が- 1 0 以上5 以下である置換基を2 個以上含むアゾ化合物を含有する着色組成物。

## 【特許請求の範囲】

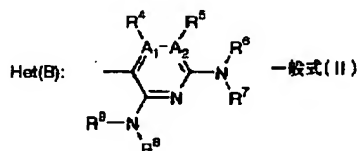
【請求項 1】 酸化電位が 1.0V (vs SCE) より貴であり、水中での pKa 値が -10 以上 5 以下である置換基を 2 個以上含むアゾ化合物を含有する着色組成物。

【請求項 2】 前記アゾ化合物が下記一般式 (I) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の着色組成物。

## 【化 1】



一般式 (I)



一般式 (II)

(一般式 (I) 中、Het (A) は置換基を有する 5 員または 6 員ヘテロ環である。但し、一般式 (I) の化合物のいずれかの位置に、水中での pKa 値が -10 以上 5 以下である置換基が 2 個以上置換している。一般式 (II) 中、A<sub>1</sub>および A<sub>2</sub>は各々置換されていてもよい炭素原子、または何れか一方が窒素原子を表す。R<sup>4</sup>及び R<sup>5</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基又はヒドロキシ基を表す。R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及び R<sup>9</sup>はそれぞれ独立して、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。)

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の着色組成物からなる、インクジェットインク組成物。

【請求項 4】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、請求項 3 に記載のインクジェットインク組成物を用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 5】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、インクジェットインク組成物を用いて画像形成するインクジェット記録方法における堅牢性改良方法において、請求項 3 に記載のインクジェットインク組成物を用いることを特徴とするオゾンガス堅牢性改良方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の物性を有するアゾ化合物と少なくとも溶媒とを含む着色組成物（好ましくは着色画像形成用着色組成物（インク組成物など））、インクジェットインク組成物及びインクジェット記録方法、並びに、そのオゾンガス堅牢性改良方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、画像記録材料としては、特にカラ

一画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器では CCD などの撮像素子において、ディスプレイでは LCD や PDP において、カラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録する為

10 に、いわゆる加法混色法や減法混色法の 3 原色の色素（染料や顔料）が使用されているが、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

【0003】 インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式が有り、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェットインク組成物としては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶解型）インクが用いられる。

【0004】 このようなインクジェットインク組成物に用いられる色素に対して、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（NO<sub>x</sub>、オゾン等の酸化性ガスの他 SO<sub>x</sub> など）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光、湿度、熱に対して堅牢な色素であること、中でも多孔質の白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に印字する際には環境中のオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢であることが強く望まれている。

【0005】 従来、アゾ色素のカップリング成分として、フェノール、ナフトール、アニリン等が広く使用されてきている。これらのカップリング成分により得られる色相の良好なアゾ色素として、特開平 11-209673 号公報、特許第 3020660 号公報等に開示された色素が知られているが、これら色素は光堅牢性が劣るという問題点を有する。これを改良するものとして、良

好な色相を有し光堅牢性を向上させた色素が、特願2000-220649号に開示されている。

【0006】しかしこれらの先行技術で知られている色素は、何れもオゾンなどの酸化性ガスに対する堅牢性は極めて不十分である。本発明者等は、オゾン等の酸化性ガスに対して堅牢な色素を開発すべく、従来のフェノール、ナフトール、アニリン等のカップリング成分から脱却して、含窒素ヘテロ環化合物をカップリング成分として使用するという考えに至った。これまで、ピリジン、ピラジンをカップリング成分とするアゾ色素に関しては、特開昭49-74718号、EP23309号、DE2513949号、DE2832020号、DE2525505号等の各公報に記載されているが、当時これらの色素をインクジェット用インクに用いることは知られていなかったばかりか、これらに記載されているアゾ色素では、光、熱、湿度および環境中の活性ガスなどに対しての堅牢性が不十分であり、かつ、マゼンタ色素としては色相も十分でなかった。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、

1) 三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、耐水性に優れ、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規なアゾ化合物を用いて、色相と耐水性、堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用インクなどの各種着色組成物を提供し、

2) 特に、着色組成物の使用により良好な色相を有し、耐水性に優れ、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェットインク組成物及びインクジェット記録方法、またそのオゾンガス堅牢性改良方法を提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、良好な色相を有し、耐水性に優れ、且つ光およびオゾンに対する堅牢性の高い色素を目指して詳細に検討したところ、特定の酸化電位を有するアゾ化合物であって、特定の解離性基とその数の組み合わせを有するものが、予想もできない高い堅牢性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

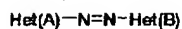
【0009】即ち、

(1) 酸化電位が1.0V (vs SCE) より貴であり、水中でのpKa値が-10以上5以下である置換基を2個以上含むアゾ化合物を含有する着色組成物。

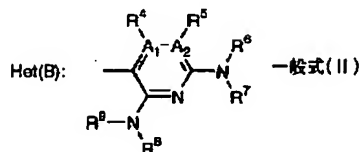
(2) 上記(1)のアゾ化合物が下記一般式(I)で表される化合物であることを特徴とする(1)記載の着色組成物。

【0010】

【化2】



一般式(I)



一般式(II)

10 【0011】(一般式(I)中、Het(A)は置換基を有する5員または6員ヘテロ環である。但し、一般式(I)の化合物のいずれかの位置に、水中でのpKa値が-10以上5以下である置換基が2個以上置換している。一般式(II)中、A1およびA2は各々置換されていてもよい炭素原子、または何れか一方が窒素原子を表す。R4及びR5は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基又はヒドロキシ基を表す。R6、R7、R8及びR9はそれぞれ独立して、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。)

【0012】(3)上記(1)又は(2)に記載の着色組成物からなる、インクジェットインク組成物。

(4) 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、上記(3)に記載のインクジェットインク組成物を用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

(5) 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、インクジェットインク組成物を用いて画像形成するインクジェット記録方法における堅牢性改良方法において、上記(3)に記載のインクジェットインク組成物を用いることを特徴とするオゾンガス堅牢性改良方法。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明の着色組成物に含有されるアゾ化合物は、酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であることを要件とする。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が1.1V (vs SCE) よりも貴であるものがより好ましく、1.2V (vs SCE) よりも貴であるものが最も好ましい。

【0014】これは、発明者等が、着色画像のオゾンガス堅牢性について研究したところ、着色画像に用いる化合物の酸化電位とオゾンガス堅牢性との間に相関があり、酸化電位の値が飽和カロメル電極(SCE)に対して1.0Vよりも貴である化合物を用いることにより、オゾンガス堅牢性が改良されること、並びにアゾ化合物がpKa値が-10以上5以下である置換基を合計2個以上含むアゾ化合物である場合に、予想もできない高い

オゾンガス堅牢性を示すことを見出したことに基づくものである。

【0015】着色画像のオゾンガス堅牢性が改良される理由としては、化合物とオゾンガスのHOMO（最高被占軌道）およびLUMO（最低空軌道）の関係、即ちアゾ化合物のHOMOとオゾンガスのLUMOとの反応により着色化合物が酸化されて分解し、着色画像の濃度が低下すると考えられる。そのため、アゾ化合物を特定の酸化電位とすることによって、該化合物のHOMOが下がり、オゾンガスとの反応性が低下し、オゾンガス堅牢性が向上したと推定される。

【0016】尚、酸化電位の値は、試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい（酸化電位が貴である）ほど試料から電極へ電子が移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表わす。化合物の構造との関連では、電子求引性を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性を導入することにより酸化電位はより卑となる。

【0017】酸化電位の値は、下記に詳述するが、化合物がボルタンメトリーにおいて陽極で、化合物の電子が引き抜かれる電位を意味し、その化合物の基底状態におけるHOMOのエネルギーレベルと近似的に一致すると考えられている。

【0018】酸化電位の測定について具体的に説明する。酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフを用いてSCE（飽和カロメル電極）に対する値として測定する。また、用いる支持電解質や溶媒は、被験試料の酸化電位や溶解性により適当なものを選ぶことができる。用いることができる支持電解質や溶媒については例えばP. Delahay著“New Instrumental Methods in Electrochemistry”（1954年Interscience Publishers）やA. J. Bard他著“Electrochemical Methods”（1980年 John Wiley & Sons）、藤嶋昭他著“電気化学測定法”（1984年 技報堂出版社刊）101～118ページに記載がある。

【0019】酸化電位の値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料（例えばハイドロキノン）を用いて校正することにより、測定された電位の値の再現性を保証することができる。

【0020】本発明における酸化電位は、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むN、N-ジメチルホルムアミド中（化合物の濃度は $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）で、参照電極としてSCE（飽和カロメル電極）、作用極としてグラファイト電極、対極として白金電極を使用し、直流ポー

ラログラフにより測定した値を使用する。

【0021】また、本発明において酸化電位を貴にする方法としては、化合物自体の構造が貴であるものを選択する方法、任意の位置に電子求引性を導入する方法、即ち置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が大きい置換基を導入する方法等が挙げられる。元々酸化電位が貴である色素構造を選択する方法は、オゾンガス堅牢性の観点だけでなく、その他の堅牢性、色相、物性などを調節するために電子求引性または電子供与性を任意に導入することができるため、分子設計の観点から好ましい。

【0022】また、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、化合物の構造のうち任意の位置に電子求引性を導入して酸化電位をより貴とする方法においては、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値を用いれば、 $\sigma_p$ 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより貴とすることができる。

【0023】ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値について説明する。ハメット則は、ベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には $\sigma_p$ 値と $\sigma_m$ 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編“Lange's Handbook of Chemistry”第12版（1979年 McGraw-Hill）や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁（1979年 南光堂）に詳しい。

【0024】また本発明において着色組成物に含有されるアゾ化合物は、水中でのpKa値が-10以上5以下である置換基を2個以上含むことを要件とする。好ましくはpKa値は、-9以上5以下であり、より好ましくは-8以上5以下である。ここで、pKa値が-10以上5以下である置換基とは、水中で測定したpKa値が-10以上5以下である化合物のプロトン解離性基部分を表す置換基である。

【0025】pKa値は、沢木泰彦著“基礎化学コース 物理有機化学”（1999年 丸善）47～60ページなどに記載されている定義に従って表わされる値で、さまざまな化合物のpKa値は、M. B. Smith, J. March著“March's Advanced Organic Chemistry 5th edition”（2001年 John Wiley & Sons）329ページのTable 8.1およびその引用文献に記載されており、ここから置換基のpKa値が導出される。記載されていない化合物のpKa値は、日本化学会編“第4版 実験化学講座1 基本操作I”p. 115（1990年 丸善）に記載の測定法によってpKa値の定義より求めることができる。弱い酸のpKa値は、沢木泰彦著“基礎化学コース 物理有機化学”（1999年 丸善）50ページに記載の

方法を用いて相対的な値を求めることもできる。また、 $pK_a$  値は溶媒などの環境によっても異なる値となるため、日本化学会編“第4版 実験化学講座9 電気・磁気”286ページ(1991年 丸善)に記載されている方法を用いて求めることもできる。ただし、化合物中における任意の置換基の  $pK_a$  値は、その化合物の構造に大きく影響されるため、実際の値は別の化合物から類推した値とは異なることもある。前述の方法を用いて実際に化合物中の解離性基の  $pK_a$  値を測定することも可能であるが、得られた値の帰属や、測定が解離性基以外の部分に影響を与える場合もあり、系統的に理解するのは容易ではない。

【0026】そこで本発明においては、任意の置換基の  $pK_a$  値は化合物における実測値で表わすのではなく、該当する官能基の一般的な  $pK_a$  値をそのまま用いて表わすこととする。この場合、置換基効果や立体効果などによる影響が少ないもの、すなわち解離性基近傍の構造が類似した構造を有する化合物上の解離性基の  $pK_a$  値を使用して評価することが好ましい。例えば、ある化合物A中に存在するベンゼン環に結合したカルボキシル基の  $pK_a$  値は、安息香酸の  $pK_a$  値(4.2)あるいは化合物A中のベンゼン環と置換基や置換位置が類似した安息香酸誘導体の  $pK_a$  値を用いて表わすことができる。本発明において、化合物の物性の範囲を規定するために用いる  $pK_a$  値は、水中での  $pK_a$  値を用いることとする。

【0027】 $pK_a$  値が-10以上5以下の置換基の具体的な例としては、スルホ基、カルボキシル基、チオカルボキシル基、スルフィノ基、ホスホノ基、ジヒドロキシホスフィノ基などが挙げられる。好ましくはスルホ基、カルボキシル基である。

【0028】なお、本発明において解離基は非解離の形あるいは対塩が存在した形で記載しているが、実際の化合物の存在状態は、解離の形で存在していても、非解離の形で存在することも、またそれらの任意の割合での混合状態で存在することも可能である。実際には、化合物の置かれた環境により存在状態は異なる。

【0029】本発明において、 $pK_a$  値が-10以上5以下の置換基の数は2個以上であるが、好ましくは3個以上であり、より好ましくは4個以上である。 $pK_a$  値が-10以上5以下の置換基は、化合物中の任意の位置に置換していることが可能であり、そのそれぞれは互いに独立して置換位置を選択することができる。ただし、近藤一夫監修“染色 三訂版”(1987年 東京電機大学出版局)のセルロース繊維に対する直接性の要因に関する記述によれば、置換基が水溶性基である場合には、隣接した位置ではなく、適当な間隔を置いた方が望ましい。

【0030】化合物中に2個以上存在する  $pK_a$  値が-10以上5以下の置換基は、アゾ基を境にしてその両側

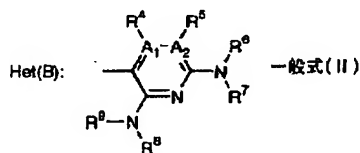
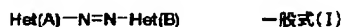
に少なくとも1個ずつ存在している場合が好ましく、それぞれに2個以上存在している場合がより好ましい。例えば、下記に詳述する本発明において好ましいアゾ化合物である、一般式(I)で表される化合物の場合、Het(A)とHet(B)にそれぞれに少なくとも1個は存在している場合が好ましく、それぞれに2個以上存在している場合がより好ましい。

【0031】特定のアゾ化合物を含有する本発明の着色組成物を用いた着色画像が耐オゾンガス性に優れている理由は、上記した推定に加えて、適切な解離性基が分子中の適切な位置に適切な数含まれることによってアゾ化合物の直接性が向上し、インク中のアゾ化合物が受像材料中の所望の位置で固定化できるようになり、アゾ化合物が受像材料または受像層に強固に媒染されているためであると考えられる。このことは、以下に詳述する実施例における耐水性試験の結果とも矛盾がない。即ち、アゾ化合物が受像材料または受像層に強固に媒染されているために耐水性の良い着色画像を与えるとすれば、染着の強さは耐水性試験によって見積もることができる。実際、以下に詳述する本発明における実施例において、耐オゾンガス性の良好なものは耐水性も良く、媒染と耐オゾンガス性に関係があることが判る。

【0032】本発明着色組成物に含有されるアゾ化合物は、一般式(I)で表される化合物であるのが好ましい。

【0033】

【化3】



【0034】一般式(I)において、Het(A)は置換基を有する5員または6員ヘテロ環を表す。Het(A)で表されるヘテロ環の例としては、チオフェン環、フラン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環などが挙げられる。

【0035】Het(A)で表わされるヘテロ環として好ましくは、チアゾール環、イソチアゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、ピフジン環である。さらに好ましくは、イソチアゾール環、ピラゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、ピリジン環である。最も好ましくはピラゾール環である。

【0036】Het(A)は、上記した  $pK_a$  値が-1

0以上5以下の置換基以外の置換基を更に有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基（シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスホノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

【0037】上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていてもよい。そのような置換基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基などが挙げられる。これらのヘテロ環上の置換基同士が結合することで、炭化水素環またはヘテロ環との縮合環を形成しても良く、さらに縮合環上に置換基を有していてもよい。含窒素ヘテロ環の場合には、窒素原子は4級化されていてもよい。また、互変異性となり得るヘテロ環については、互変異性体の1つのみを記載している場合でも、他の互変異性体も合わせて含まれる。

【0038】また、Het (B) は、上記一般式 (I) に記載される構造式を有するが、一般式 (I) 中、A<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>は各々置換されていてもよい炭素原子または何れか一方が窒素原子を表す。A<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>が共に炭素原子である骨格が最も好ましい。

【0039】前記A<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>上の置換基の例としては、後述する置換基が挙げられる。但し、A<sub>2</sub>の置換基はニトロ基ではない。前記A<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>が炭素原子の場合の置換基として好ましくは、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から3までのアルキル基、置換または無置換のアリール基、カルボキシ基（さらに炭素数1から3までのアルキル基により置換されてもよい）、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基である。さらに好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基で

ある。特に好ましくは、A<sub>1</sub>上の置換基が水素原子、メチル基、A<sub>2</sub>上の置換基が水素原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基の場合である。

【0040】式中、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、カルボキシ基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基を表わす。R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>はそれぞれ独立して水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

【0041】R<sup>4</sup>として好ましくは、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。より好ましくは、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基である。R<sup>5</sup>として好ましくは、水素原子、シアノ基、カルバモイル基である。より好ましくは、水素原子またはシアノ基である。R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>として好ましくはそれぞれ独立して水素原子、置換あるいは無置換のアリール基、ヘテロ環基である。より好ましくは、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>が置換あるいは無置換のアリール基、R<sup>8</sup>が置換あるいは無置換のヘテロ環基、R<sup>9</sup>が水素原子の場合である。

【0042】pKa値が-10以上5以下の置換基がHet (B) に存在している場合、好ましくはその位置は、R<sup>4</sup>~R<sup>9</sup>の何れかに、より好ましくはR<sup>6</sup>~R<sup>9</sup>の何れかに、また特に好ましくはR<sup>6</sup>またはR<sup>7</sup>上である。

【0043】pKa値が-10以上5以下の置換基は、Het (A) およびHet (B) に直接結合していても、任意の2価の連結基を介していてもよい。2価の連結基としては、上述の1価の置換基からさらに水素原子や置換基を取り除いた形で記述される連結基が挙げられる。例えば、アルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン）、アリール基（例えば、フェニレン、ナフチレン、2, 4, 6-トリメチルフェニレン）、アルケニレン基（例えば、エチニレン、プロペニレン）、アルキニレン基（例えば、エチニレン、プロピニレン）、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、-N(Rq)- (Rqは水素原子、置換又は無置換のアルキル基、置換又は無置換のアリール基を表す。)、複素環2価基（例えば、ベンゾチアゾール-2, 6-ジイル基、6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル基、ピリミジン-2, 4-ジイル基、キノキサリン-2, 3-ジイル基）を1つ又はそれ以上組み合わせて構成される2価の連結基などが挙げられる。また、2価の連結基上に任意の置換基を有していてもよい。

【0044】本発明の着色組成物に含有されるアゾ化合物中のアゾ基は、化合物の構造によってアゾ型 (-N=N-) およびヒドラゾ型 (-NH-N=) を取り得る

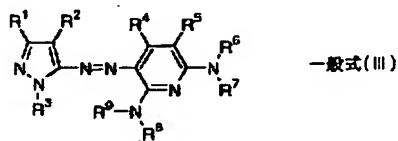
11

が、本発明においては、すべてアゾ型で記載している。また、このアゾ化合物は、その置かれた環境によってさまざまな互変異性体を取り得る。本発明においては1種類の互変異性体のみを記載しているが、その他の互変異性体として存在していてもよく、これらも本発明に含まれる。

【0045】また、一般式(I)で表される化合物は、下記一般式(III)で表される構造であるのが特に好ましい。

【0046】

【化4】



【0047】R¹、R²、R⁴及びR⁶は水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、カルボキシ基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基を表わす。R³、R⁵、R⁷、R⁸、R⁹はそれぞれ独立して水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。ただし、pKa値が-10以上5以下の置換基がR¹～R⁹中に合計2個以上存在している。

12

【0048】R¹として好ましくは、水素原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基である。より好ましくは置換あるいは無置換のアルキル基である。R²として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基、カルバモイル基、シアノ基である。より好ましくはシアノ基である。R³として好ましくは、置換あるいは無置換のアリール基、ヘテロ環基である。より好ましくは置換あるいは無置換のヘテロ環基である。R⁴～R⁹は、上記一般式(I)における説明と同様である。

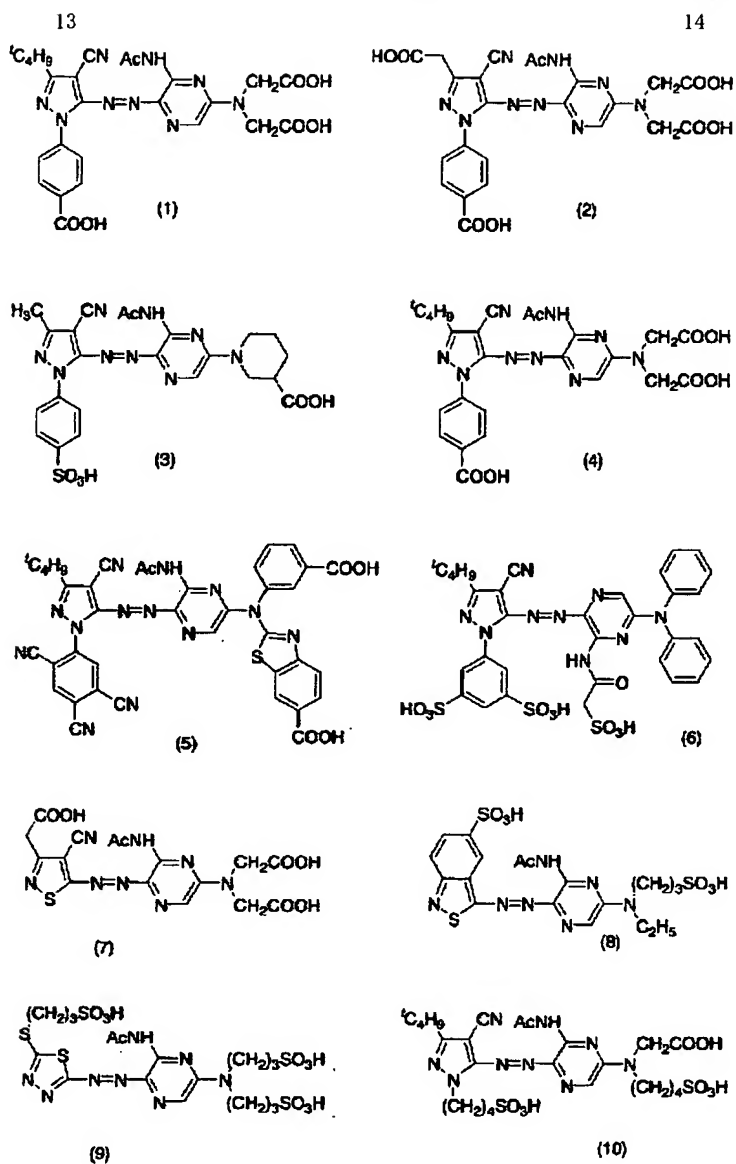
10

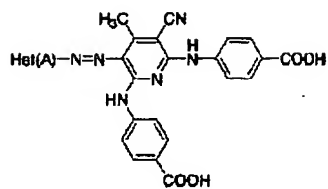
【0049】上記一般式(III)において、pKa値が-10以上5以下の置換基が存在している位置として好ましくは、R¹～R³に少なくとも1個、R⁴～R⁹に少なくとも1個、合わせて全体で2個以上存在している場合である。より好ましくは、それぞれ2個以上存在している場合である。R¹～R³の中では、R³に存在することが好ましい。R⁴～R⁹の中では、R⁶～R⁹のいずれかに存在することが好ましい。特にR⁶またはR⁷に存在している場合が好ましい。

【0050】本発明の着色組成物に含有されるアゾ化合物の具体例を下記に示すが、本発明に用いられるアゾ化合物は、下記の例に限定されるものではない。

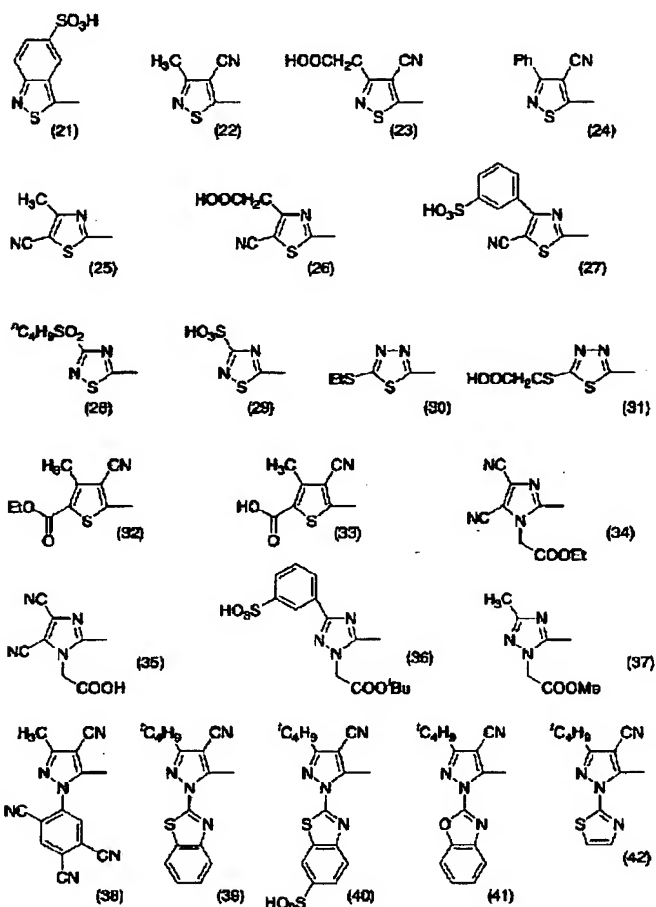
【0051】

【化5】



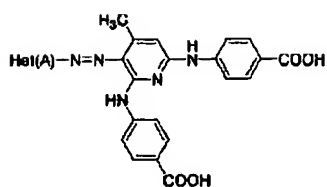


Hel(A)-

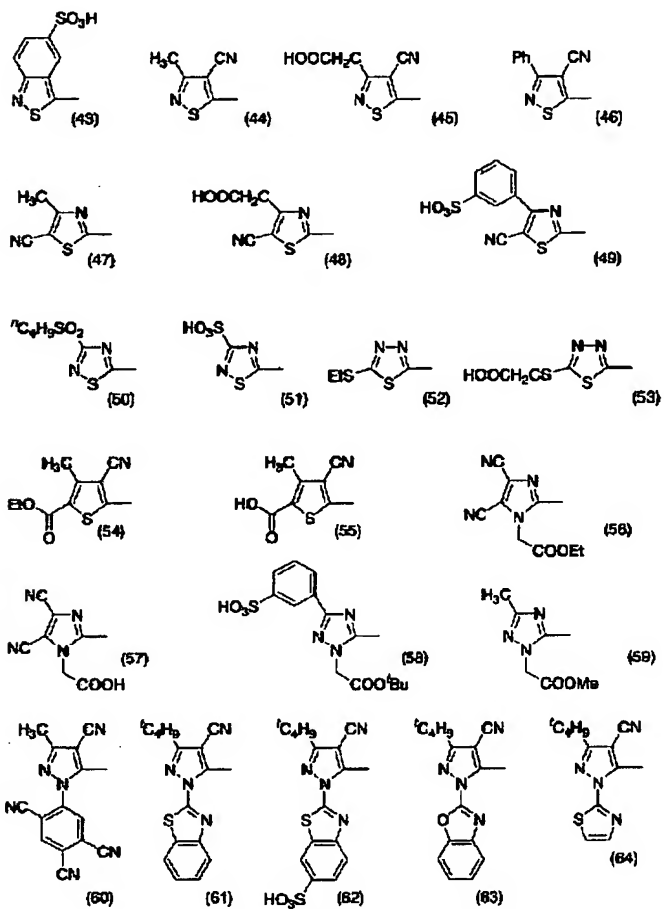


【0053】

【表2】

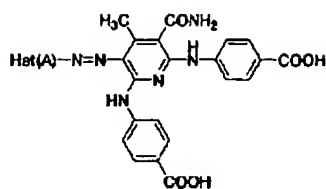


Het(A) —

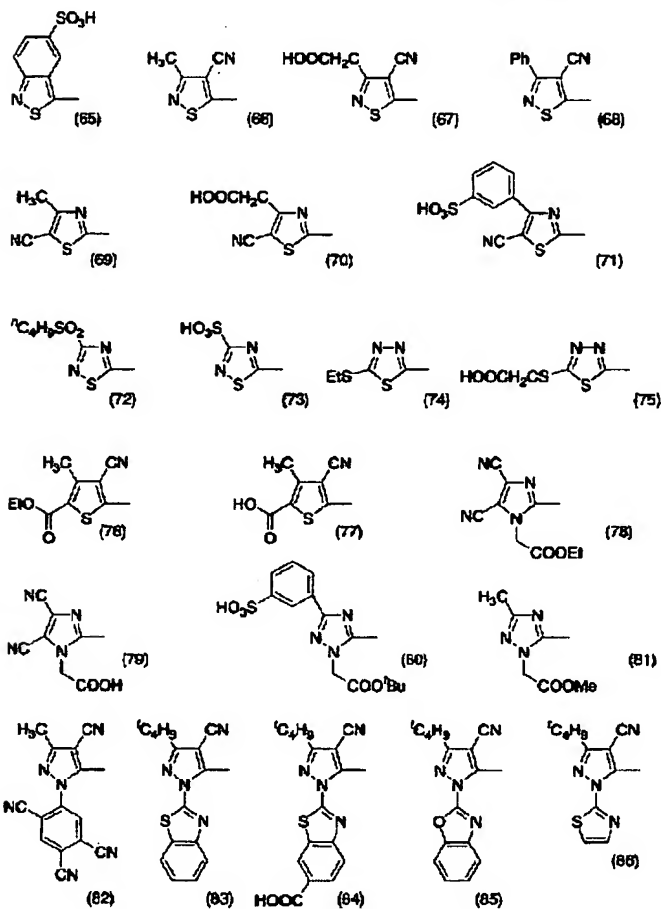


【0054】

【表 3】



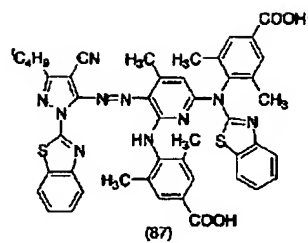
Het(A) —



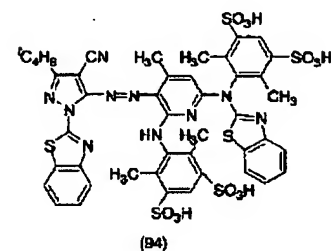
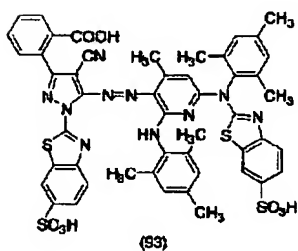
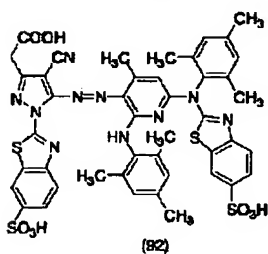
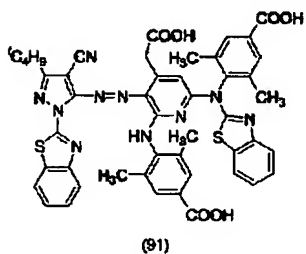
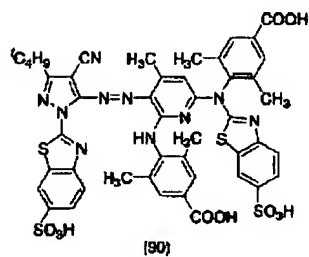
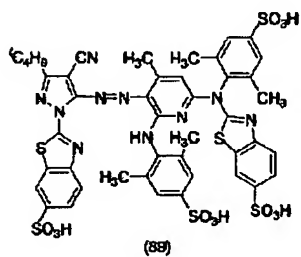
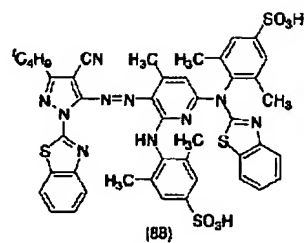
【0055】

【化6】

21

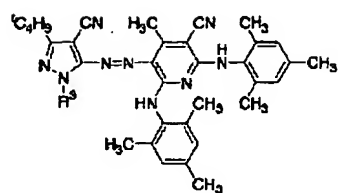
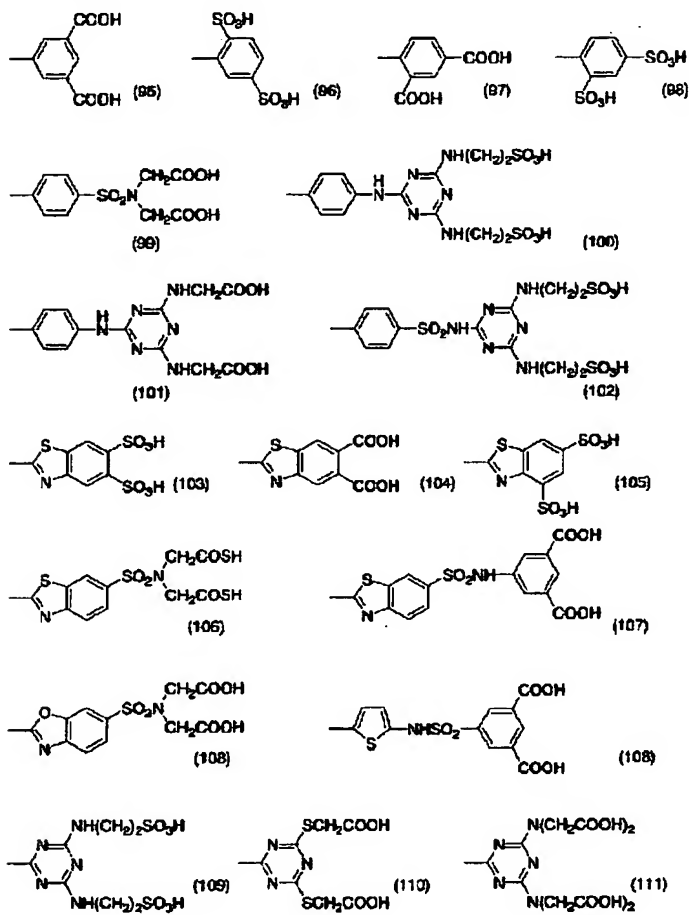


22



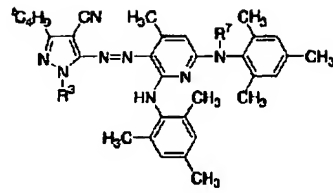
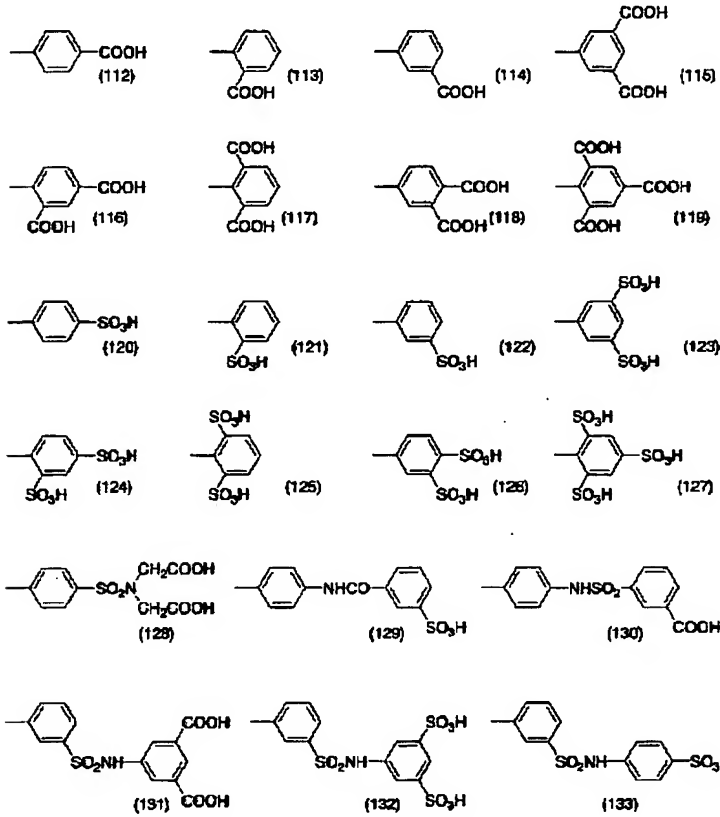
【0056】

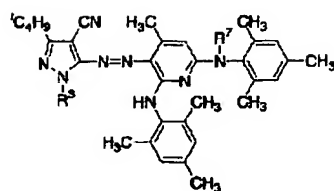
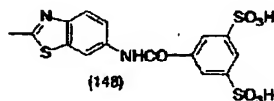
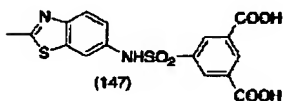
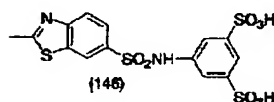
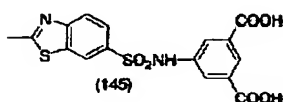
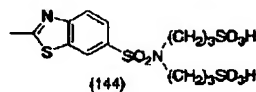
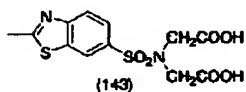
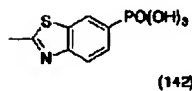
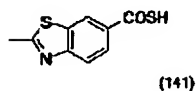
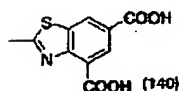
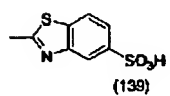
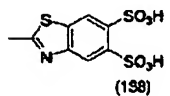
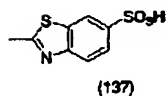
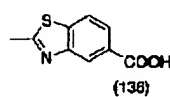
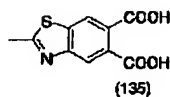
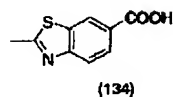
【表4】

R<sup>3</sup>

【0057】

【表 5】

 $R^3=R^7$ 

 $R^5 = R^7$ 

【0059】本発明の着色組成物は、上記した特定のアゾ化合物を含有するものであれば、特に限定されるものではないが、着色組成物の用途に応じて種々のものを含有させることができる。例えば、インク組成物としては、媒体（油性又は水性媒体）に溶解／又は分散させて、さらに適宜、インク組成物として所望する性質や性能を満たすための後述する添加物を添加するのが好ましい。また、例えば、特開平7-209912号公報記載のカラートナー組成物、特開平6-35182号公報記載のカラーフィルター用レジスト組成物、特開平7-137466号公報記載の熱転写色素供与材料に用いられているものを含有させることができる。

【0060】本発明の着色組成物に含有される特定のアゾ化合物は、その用途に適した溶解性、分散性、熱移動性などの物性を、置換基で調整して使用する。また、本発明の着色組成物に含有される特定のアゾ化合物は、用いられる系に応じて溶解状態、乳化分散状態、さらには固体分散状態でも使用することが出来る。

【0061】特定のアゾ化合物を含有する本発明の着色組成物の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための画像記録材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン、インク組成物等があり、好ましくはインク組成物、インクジェット方式記録材料である。また、CCDなどの固体撮像素子やLCD、PDP等のディスプレイで用いられるカラー画像を記録・再現するためのカラーフィルター、各種繊維の染色の為に染色液にも適用できる。

【0062】次に、上記した着色組成物からなる特に好ましい組成物である、インク／インクジェットインク組成物について詳述する。

〔インク組成物／インクジェットインク組成物〕インク／インクジェットインク組成物は、親油性媒体や水性媒体中に上記した特定のアゾ化合物を溶解及び／又は分散

させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、褪色防止剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、防腐剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

【0063】前記乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0064】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチルー1, 3-プロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチルー2-ピロリドン、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0065】前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサンジオール等のアルコール類やフワリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～30質量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0066】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上

させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0067】前記褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0068】前記防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0069】前pH調整剤としては前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10となるように添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0070】前記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明のインクジェットインク組成物の表面張力は20～60mN/mが好ましい。さらに25～45mN/mが好ましい。また本発明のインクジェットインク組成物

の粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157636号公報の第37~38頁、リサーチディスクロージャーNo. 308119 (1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0071】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0072】上記した特定のアゾ化合物を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号の各公報に記載されるように、色素と油性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散させたり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号の各公報に記載されるように、高沸点有機溶媒に溶解した本発明の色素を水性媒体中に分散させることが好ましい。上記した特定のアゾ化合物を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記公報に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、前記アゾ色素を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式 (例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ノトライター、ロールミル、アジテーターミル等)、超音波方式、高压乳化分散方式 (高压ホモジナイザー; 具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等)を使用することができる。上記のインクジェットインク組成物の調製方法については、

先述の公報以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェットインク組成物の調製にも利用できる。

【0073】前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール (例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類 (例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体 (例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル)、アミン (例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン) 及びその他の極性溶媒 (例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン) が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、一種類以上を併用してもよい。

【0074】本発明のインク組成物/インクジェットインク組成物100質量部中に、上記した特定のアゾ化合物を0.2質量部以上10質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェットインク組成物には、上記したアゾ化合物とともに、他の色素を併用して

もよい。他の色素を併用する場合は、上記したアゾ化合物と他の色素の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0075】本発明のインクジェットインク組成物は、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分（以降カプラー成分と呼ぶ）としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラズロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキシノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0076】適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてピラズロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアン染料、シアニン染料、オキシノール染料などのようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。

【0077】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカプラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキシノール染料、メロシアン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料；フタロシアン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げることができる。前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンで

あってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0078】[インクジェット記録方法] 次に、第三の発明であるインクジェット記録方法について説明する。本発明のインクジェット記録方法は、支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に上記した本発明のインクジェットインク組成物を用いて画像形成することを要件とする。

【0079】本発明のインクジェット記録方法で使用され得る支持体としては、限定されるものではないが、LBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等、合成紙、プラスチックフィルムシート等が挙げられる。また、これらには、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合することや、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。支持体の厚みは10~250  $\mu\text{m}$ 、坪量は10~250  $\text{g}/\text{m}^2$ が望ましい。

【0080】支持体には、インク受容層、必要に応じてバックコート層が設けられるが、これらの層はそのまま設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー）でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料（例えば、酸化チタン、酸化亜鉛）又は色味付け染料（例えば、コバルトブルー、群青、酸化ネオジム）を添加することが好ましい。

【0081】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適で

ある。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0082】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンブン、カチオン化デンブン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0083】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212～215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0084】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3

～10質量%であることが好ましい。

【0085】前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0086】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）及び固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）、特開昭61が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄～20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。インク受容層に添加されるその他の添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0087】本発明の方法において、上記した通り必要に応じて支持体にはバックコート層が設けられるが、この層にも各種成分を添加することができる。添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0088】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンブン、カチオン化デンブン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0089】本発明における受像材料（必要に応じてバ

ックコート層を含む)には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善したり、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスを受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用してもよい。ガラス転移温度が低い(40℃以下)のポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止することができる。

【0090】具体的には、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号、特願2000-363090、同2000-315231、同2000-354380、同2000-343944、同2000-268952、同2000-299465、同2000-297365に各公報に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0091】本発明の方法において、上記した支持体とインク受容層とからなる受像材料は、公知の受像材料を使用することができる。即ち、普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載\*

#### ーインク液Aの組成ー

・色素(具体的化合物例137)	4質量部
・ジエチレングリコール	9質量部
・テトラエチレングリコールモノブチルエーテル	9質量部
・グリセリン	7質量部
・ジエタノールアミン	1質量部
・水	70質量部

【0095】前記色素を、下記表7に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B～Hを調製した。尚、色素として用いた化合物例の番号は、上記詳細な説明の欄にて具体例として示した化合物に付した番号を意味し、比較染料は、下記構造式を有する化合物である。

【0096】(画像記録及び評価)インク液A～Hを用いて、インクジェットプリンター(PM-700C、セイコーエプソン(株)製)で、フォト光沢紙(富士写真フイルム(株)製インクジェットペーパー、スーパーフォトグレード)に画像を記録した。得られた画像につい

\*されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等が挙げられる。

【0092】本発明のインクジェット記録方法は、前記インクジェットインク組成物にエネルギーを供与して、受像材料に画像を形成するものであるが、そのインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0093】次に、第四の発明であるオゾンガス堅牢性改良方法について説明する。本発明のオゾンガス堅牢性の改良は、支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受容層を有する受像材料上に、画像形成するインクジェット記録方法において、上記した本発明のインクジェットインク組成物を用いることによって達成されるものである。受像材料としては、上記第三の発明のインクジェット記録方法において説明したものと同様のものを使用できる。

#### 【0094】

##### 【実施例】〔実施例1〕

(水性インクの調製)下記の成分を30～40℃で加熱しながら1時間攪拌した後、平均孔径0.8μ、直径47mmのマイクロフィルターを用いて加圧濾過して、インク液Aを調製した。

て、色相、光堅牢性、耐オゾンガス性、耐水性を評価した。色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を下記表7に示す。下記表7中、○は色相が最良；△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。

【0097】光堅牢性については、記録した直後の画像濃度Ciを測定した後、ウェザーメーター(アトラスC.165)を用いて、画像にキセノン光(8万5千ルクス)を10日間照射した後、再び画像濃度Cfを測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率((Ci-Cf)/Ci×100%)を算出し、評

価した。画像濃度は反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いて測定した。色素残存率は、反射濃度が1、1.5、及び2.0の3点で測定した。評価結果を下記表7に示す。下記表7中、いずれの濃度においても色素残存率が80%以上の場合を○、2点が80%未満の場合を△、すべての濃度で80%未満の場合を×として示した。

【0098】耐オゾンガス性については、記録した直後の画像を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に7日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。評価結果を下記表7に示す。尚、前記反射濃度は、1、1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPLICS製オゾンガスモニター (モデル: OZG-EM-01) を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合を○、1又は2点が70%未満を△、全ての濃度で70%未満の場合を×として三段階で評価した。

【0099】耐水性については、記録した直後の画像を\*20

\*1時間放置した後、水温20℃の水道水中に10分間浸し、取り出した後自然乾燥させて、浸漬前後の画像濃度を反射濃度計 (X-Rite 310TR) を用いて測定し、色素残存率として評価した。色素残存率は、反射濃度が1、1.5、及び2.0の3点で測定し、20ヶ所の平均値として表わした。色素残存率が80%以上の場合を○、70%以上80%未満の場合を△、全ての濃度で70%未満の場合を×として三段階で評価した。評価結果を下記表7に示す。

【0100】(色素の酸化電位) 尚、実施例・比較例で用いた色素の酸化電位は、以下の通り求めた。0.1mol・dm<sup>-3</sup>の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むN,N-ジメチルホルムアミド中 (色素の濃度は1×10<sup>-3</sup>mol・dm<sup>-3</sup>) でグラファイト電極を使用し、POLAROGRAPHIC ANALYZER P-100を用いて直流ポーラログラフイーにより測定した。測定結果を下記表7に示す。

【0101】

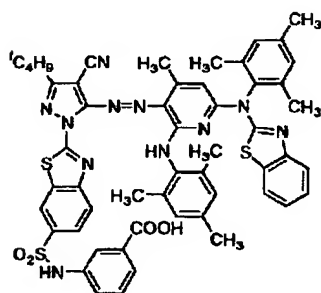
【表7】

インク	色素	色相	光堅牢性	耐オゾン性	酸化電位	
A	化合物例137	○	○	○~△	+1.44	本発明
B	化合物例143	○	○	○	+1.40	本発明
C	化合物例145	○	○	○	+1.36	本発明
D	化合物例148	○	○	○	+1.46	本発明
E	化合物例107	○	○	○~△	+1.25	本発明
F	比較染料1	○	○	△	+1.33	比較例
G	比較染料2	△~○	×	×	+0.65	比較例
H	比較染料3	×	△	×	+0.70	比較例

【0102】

【化7】

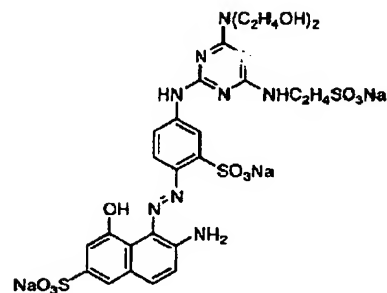
比較染料1



【0104】

【化9】

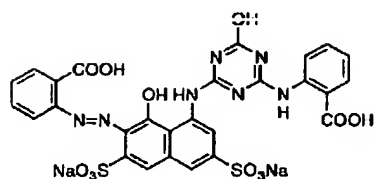
比較染料3



【0103】

【化8】

比較染料2



【0105】表7に示すように、インク液A~Fから得られたマゼンタ画像は、インク液G、Hから得られたマゼンタ画像よりも鮮明であった。また、インク液A~Fを用いて得られた画像は、インク液G、Hから得られた画像よりも光堅牢性および耐オゾンガス性が優れていた。インク液A~Fにおいては、インク液A~Eから得られた画像がインク液Fより得られたものより耐オゾンガス性の点で優れており、この比較から、pKa値がー

10以上5以下の置換基を2個以上有する特定のアゾ化合物を用いたほうが好ましいことがわかる。また、インク液A～Dから得られた画像とインク液Eより得られたものを比較すると若干インク液Eから得られたもののほうが耐オゾンガス性が劣ることから、 $pK_a$ 値が-10以上5以下の置換基は、アゾ基を境にしてその両側に少なくとも1個ずつ存在している場合が好ましいと言える。さらに、インク液B～Dから得られた画像とインク液A、Eから得られた画像の耐オゾンガス性の比較より、 $pK_a$ 値が-10以上5以下の置換基は3個以上含まれている場合が望ましいことがわかる。一方、インク液A～Fを耐水性試験と耐オゾンガス性の点で比較すると、耐水性のよい画像の方が耐オゾンガス性に優れており、着色化合物が受像紙上で所望の位置に強固に媒染されている場合に耐オゾンガス性も良くなることがわかる。

【0106】更に、インク液A～Hを用いて、インクジェットプリンター（PM-700C、セイコーエプソン（株）製）により、スーパーファイン専用光沢紙（MJ\*

\*A4S3P、セイコーエプソン（株）製）に画像を記録した。得られた画像の色相、光堅牢性、耐オゾンガス性、耐水性を評価したところ、いずれも表7と同様の結果が得られた。

# 【0107】

【発明の効果】本発明によれば、1）三原色の色素として色再現性に優れた吸収特性を有し、耐水性に優れ、且つ光、熱、湿度および環境中の活性ガスに対して十分な堅牢性を有する新規なアゾ化合物を用いて、色相と耐水性、堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用インクなどの各種着色組成物を提供し、

2）特に、着色組成物の使用により良好な色相を有し、耐水性に優れ、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインクジェット記録用インク及びインクジェット記録方法、またそのオゾンガス堅牢性改良方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード\* (参考)

C 0 9 B 29/045

C 0 9 B 29/048

29/048

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

(72) 発明者 田中 成明

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

F ターム (参考) 2C056 EA04 EA13 FC01 FC02

2H086 BA01 BA02 BA53 BA56 BA59

4J039 BC03 BC05 BC07 BC19 BC20

BC33 BC40 BC50 BC51 BC53

BC54 BC64 BE01 EA15 EA16

EA17 EA34 EA35 EA38 GA24